

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-165568**
 (43)Date of publication of application : **22.06.2001**

(51)Int.CI. **F26B 7/00**
H01L 21/304

(21)Application number : **11-346205** (71)Applicant : **NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>**

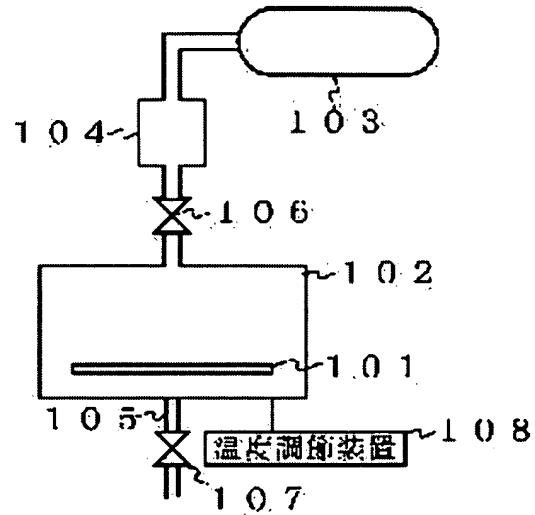
(22)Date of filing : **06.12.1999** (72)Inventor : **IKUTSU HIDEO**

(54) SUPERCRITICAL DRYING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the pattern fall in supercritical drying more than the conventional.

SOLUTION: A board 101 is soaked in normal hexane, and then it is enclosed together with liquefied carbon dioxide within a reaction chamber 102, and the normal hexane at the surface of the board 101 is replaced with the liquefied carbon dioxide.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **18.10.2001**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **3553838**

[Date of registration] **14.05.2004**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-165568

(P2001-165568,A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(51)Int.Cl'
F 26 B 7/00
H 01 L 21/304

識別記号
6 5 1

F I
F 26 B 7/00
H 01 L 21/304

テ-レコ-ド(参考)
3 L 1 1 3
6 5 1 J

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全8頁)

(21)出願番号 特願平11-346205

(22)出願日 平成11年12月6日(1999.12.6)

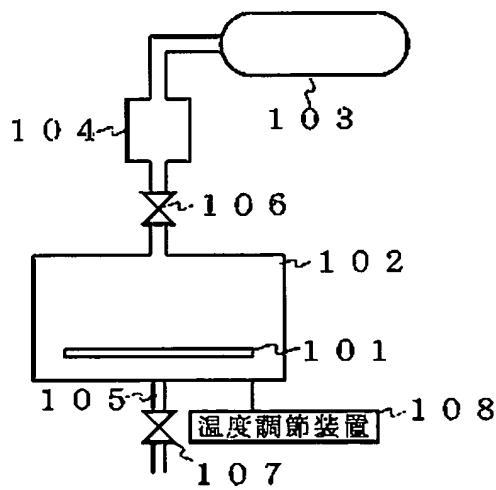
(71)出願人 000004226
日本電信電話株式会社
京京都千代田区大手町二丁目3番1号
(72)発明者 生津 英夫
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
(74)代理人 100064621
弁理士 山川 政樹
Pターム(参考) 3L113 AA01 AB10 AC20 AC23 B434
DA04

(54)【発明の名称】超臨界乾燥方法

(57)【要約】

【課題】超臨界乾燥におけるバターン倒れを、従来より減少する。

【解決手段】基板101をノルマルヘキサンに浸漬した後、反応室102内に液化二酸化炭素とともに封入し、基板101表面のノルマルヘキサンを液化二酸化炭素で還流する。



(2)

特開2001-165568

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された所定のパターンを有するパターン層を水に晒す第1の工程と、この第1の工程の後、前記パターン層に前記水が付着した状態で前記パターン層をアルコールの液体に晒し、前記パターン層に付着している水を前記アルコールの液体に溶解させて前記パターン層に前記アルコールの液体が付着している状態とする第2の工程と、この第2の工程の後、前記パターン層に前記アルコールの液体が付着している状態で前記パターン層を脂肪族炭化水素の液体に晒し、前記パターン層に付着しているアルコールの液体を前記脂肪族炭化水素の液体に溶解させて前記パターン層に前記脂肪族炭化水素の液体が付着している状態とする第3の工程と、この第3の工程の後、前記パターン層に前記脂肪族炭化水素の液体が付着している状態で前記パターン層を大気雰囲気では気体である無極性物質の液体に晒し、前記パターン層に付着している脂肪族炭化水素の液体を前記無極性物質の液体に溶解させて前記パターン層に前記無極性物質の液体が付着している状態とする第4の工程と、この第4の工程の後、前記パターン層に付着している無極性物質を超臨界状態とする第5の工程と、この第5の工程の後、前記パターン層に付着している超臨界状態の無極性物質を気化させる第6の工程とを少なくとも備えたことを特徴とする超臨界乾燥方法。

【請求項2】 基板上に形成された所定のパターンを有するパターン層を水に晒す第1の工程と、この第1の工程の後、前記パターン層に前記水が付着した状態で前記パターン層を脂肪族炭化水素の液体に晒し、前記パターン層に付着している水と前記脂肪族炭化水素の液体とを乳化させて前記パターン層に前記脂肪族炭化水素の液体が付着している状態とする第2の工程と、この第2の工程の後、前記パターン層に前記脂肪族炭化水素の液体が付着している状態で前記パターン層を大気雰囲気では気体である無極性物質の液体に晒し、前記パターン層に付着している脂肪族炭化水素の液体を前記無極性物質の液体に溶解させて前記パターン層に前記無極性物質の液体が付着している状態とする第3の工程と、この第3の工程の後、前記パターン層に付着している無極性物質を超臨界状態とする第4の工程と、この第4の工程の後、前記パターン層に付着している超臨界状態の無極性物質を気化させる第5の工程とを少なくとも備えたことを特徴とする超臨界乾燥方法。

【請求項3】 請求項2記載の超臨界乾燥方法において、前記第2の工程において、前記水に界面活性剤を添加しておくことで、前記水と前記脂肪族炭化水素の液体とを乳化させることを特徴とする超臨界乾燥方法。

2

【請求項4】 請求項2記載の超臨界乾燥方法において、

前記第2の工程において、前記水に界面活性剤を添加しておくことで、前記水と前記脂肪族炭化水素の液体とを乳化させることを特徴とする超臨界乾燥方法。

【請求項5】 請求項3または4に記載の超臨界乾燥方法において、前記界面活性剤は、非イオン性界面活性剤であることを特徴とする超臨界乾燥方法。

10 【請求項6】 請求項1～5いずれか1項に記載の超臨界乾燥方法において、前記脂肪族炭化水素はノルマルヘキサンもしくはノルマルヘプタンのいずれかであることを特徴とする超臨界乾燥方法。

【請求項7】 請求項1～6いずれか1項に記載の超臨界乾燥方法において、前記無極性物質は、二酸化炭素であることを特徴とする超臨界乾燥方法。

20 【請求項8】 請求項1～7いずれか1項に記載の超臨界乾燥方法において、前記全ての工程は、同一の容器内で行うことを特徴とする超臨界乾燥方法。

【発明の詳細な説明】

【りり〇1】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置形成のために用いる微細パターンを形成するときもちいる超臨界乾燥方法に関し、特に微細パターンをリソグラフィー技術で形成するときに用いる超臨界乾燥方法に関する。

【りり〇2】

【従来の技術】近年、MOSLSIの大規模化に伴い、チップの大型化とともにLSI製造におけるパターンの微細化が推進されており、今や線幅が100nmを切るパターンが形成されるに至っている。そして、線幅が狭くなると言うことは、結果的にアスペクト比（高さ／幅）の大きなパターンを形成することになる。また、微細なパターンを形成すると言うことは、このエッティング加工に用いる加工マスクとしてのレジストパターンも、必然的に高アスペクト比にならざるを得ない。このレジストパターンは、有機材料であるレジストの膜をリソグラフィー技術で加工することにより形成できる。レジストの膜に露光を行うと、露光された領域の分子量や分子構造が変化し、未露光の領域との間に現像液に対する溶解性の差が発生するので、この差を利用して現像処理によりレジストの膜にパターンが形成できる。

【りり〇3】上記の現像処理では、現像を続けていけば、やがて未露光の領域も現像液に溶解し始めてパターンが消滅してしまうので、 rinsing液による rinsing処理を行って現像を停止している。そして、最終的に、乾燥して rinsing液を除去することで、加工マスクとしてのレジストパターンがレジスト膜に形成できる。このような微細パターン形成における乾燥時の大きな問題点として、

(3)

特開2001-165568

3

図5の断面図に示すようなパターン501の倒れがある。

【0004】アスペクト比の大きい微細なレジストパターンは、現像を施した後リソルバ、乾燥を経て形成される。レジスト以外でもアスペクト比の大きな微細パターンは形成される。例えば、レジストパターンをマスクに基板をエッチングした後で、洗浄、リソルバ洗浄（水洗）、乾燥を経ると、高アスペクト比の基板パターンが形成される。そして、リソルバ処理後の乾燥時にパターン501の倒れが生じるもので、この倒れる現象はパターン501が高アスペクト比になるとほど顕著になる。

【0005】上記のパターンが倒れる現象は、図6に示すように、レジストや基板の乾燥時にパターン602の間に残ったリソルバ液602と、外部の空気603との圧力差により働く曲げ力（毛細管力）610によるものである。そして、この毛細管力610は、リソルバ液602とパターン601との間での気液界面で生じる表面張力に依存することが報告されている（文献：アプライド・フィジクス・レターズ、66巻、2655-2657頁、1995年）。

【0006】この毛細管力は、有機材料からなるレジストパターンを倒すだけでなく、無機材料であるシリコンなどによる、レジストパターンより丈夫なパターンをも歪める力を有しているため、上述したリソルバ液による表面張力の問題は重要となっている。この毛細管力による問題は、表面張力の小さなリソルバ液を用いて処理を行うようすれば解決できる。たとえば、リソルバ液として水を用いた場合、水の表面張力は約72 dyn/cmだが、メタノールの表面張力は約23 dyn/cmなので、水を直接乾燥するよりも、水をエタノールに置換した後でエタノールを乾燥する方が、パターン倒れの程度は抑制される。

【0007】さらに、表面張力が20 dyn/cmのバーフロロカーボンを用い、バーフロロカーボン液でリソルバ液を置換してからバーフロロカーボンを乾燥させるようすれば、パターン倒れ抑制にはより効果的である。しかしながら、表面張力の低いリソルバ液を用いればパターン倒れの発生を低減できるが、液体を用いている限りはある程度の表面張力を持つためパターン倒れをなくすることはできない。このパターン倒れの問題を解決するためには、表面張力がゼロのリソルバ液を用いるか、リソルバ液を表面張力がゼロの液体で置換した後で、置換した液体を乾燥することが必要となる。

【0008】上記の表面張力がゼロの液体として超臨界流体がある。超臨界流体は、臨界温度および臨界圧力を越えた温度および圧力下の物質であり、液体に近い溶解力を持つが、張力や粘度は気体に近い性質を示すもので、気体の状態を保った液体といえる。そして、超臨界流体は、気液界面を形成しないため、表面張力はゼロになる。したがって、超臨界状態で乾燥すれば、表面張力

4

の概念はなくなるため、パターン倒れはなくなることになる。通常、超臨界流体としては、二酸化炭素が用いられている。二酸化炭素は、低い臨界点（7.3 MPa, 31°C）であるとともに、化学的に安定であるため、超臨界流体としてすでに生物試料観察に用いられている。

【0009】従来、二酸化炭素の超臨界状態を用いた超臨界乾燥は、次のようにして行われている。まず、液化された二酸化炭素を予め所定の処理容器内に導入し、さらに排液を繰り返してリソルバ液を置換する。リソルバ液が二酸化炭素に置換された後、処理容器を加熱して臨界点以上の温度、圧力とすることで、容器内の液化二酸化炭素を超臨界二酸化炭素とする。ここでは特に超臨界状態となった二酸化炭素を流入・流出する動作は行っていない。最後に、微細なパターンに超臨界二酸化炭素のみが付着している状態で、容器内を減圧し、超臨界二酸化炭素を気化させて乾燥させる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、現像乾燥のプロセスでは、一般に、基板を水洗してから乾燥させる場合が多いが、水を直接二酸化炭素では置換できないため、比較的二酸化炭素と混和しやすいエタノールで水を置換してから超臨界乾燥を行うようにしていた。しかしながら、混和しやすいといつてもエタノールと二酸化炭素との溶解性は十分ではないため、置換に時間がかかり、また、部分的に置換できないところがある等の問題を有していた。また、アルコールに溶解してしまうような高分子材料からなるパターンの形成では、アルコールを用いるとパターンが溶解してしまうため、上記の超臨界乾燥の手順が適用できなかった。

【0011】本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、超臨界乾燥におけるパターン倒れを、従来より減少することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の超臨界乾燥方法は、まず、基板上に形成された所定のパターンを有するパターン層を水に晒し、次いで、パターン層に水が付着した状態でパターン層をアルコールの液体に晒し、パターン層に付着している水をアルコールの液体に溶解させてパターン層にアルコールの液体が付着している状態とし、次いで、パターン層にアルコールの液体が付着している状態でパターン層を脂肪族炭化水素の液体に晒し、パターン層に付着しているアルコールの液体を脂肪族炭化水素の液体に溶解させてパターン層に脂肪族炭化水素の液体が付着している状態とし、次いで、パターン層に脂肪族炭化水素の液体が付着している状態でパターン層を大気乾燥気では気体である無極性物質の液体に晒し、パターン層に付着している脂肪族炭化水素の液体を無極性物質の液体に溶解させてパターン層に無極性物質の液体が付着している状態とし、次いで、パターン層に付着している無極性物質を超臨界状態とし、この後、パターン

(4)

特開2001-165568

5

ン層に付着している超臨界乾燥の無極性物質を気化させようとしたものである。この発明によれば、基板上に形成されたパターン層に付着するアルコールは、脂肪族炭化水素に置換され、無極性物質の液体がパターン層に付着する段階では、パターン層には脂肪族炭化水素が付着している。

【0013】また、本発明の超臨界乾燥方法は、まず、基板上に形成された所定のパターンを有するパターン層を水に晒し、次いで、パターン層に水が付着した状態でパターン層を脂肪族炭化水素の液体に晒し、パターン層に付着している水と脂肪族炭化水素の液体とを乳化させてパターン層に脂肪族炭化水素の液体が付着している状態とし、次いで、パターン層に脂肪族炭化水素の液体が付着している状態でパターン層を大気圧囲気では気体である無極性物質の液体に晒し、パターン層に付着している脂肪族炭化水素の液体を無極性物質の液体に溶解させてパターン層に無極性物質の液体が付着している状態とし、次いで、パターン層に付着している無極性物質を超臨界状態とし、この後、パターン層に付着している超臨界状態の無極性物質を気化させようとしたものである。この発明によれば、基板上に形成されたパターン層に付着する水は、脂肪族炭化水素に置換され、無極性物質の液体がパターン層に付着する段階では、パターン層には脂肪族炭化水素が付着している。

【0014】上記の発明において、脂肪族炭化水素に界面活性剤を添加しておくことで、水と脂肪族炭化水素の液体とを乳化させる。また、水に界面活性剤を添加しておくことで、水と脂肪族炭化水素の液体とを乳化させる。この界面活性剤は、非イオン性界面活性剤である。また、上記の発明において、脂肪族炭化水素はノルマルヘキサンもしくはノルマルヘプタンのいずれかである。また、無極性物質は、二酸化炭素である。また、上記の発明において、全ての工程を同一の容器内で行うようにしてよい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態に関して説明する。本発明は、超臨界乾燥を行う前に、パターン表面にn-ヘキサン（ノルマルヘキサン）などの脂肪族炭化水素が付着した状態としておくものである。脂肪族炭化水素とは、ここでは、例えば20~30°Cで大気圧状態など、大気圧囲気において液体の状態の脂肪族炭化水素のことを示す。前述したように、二酸化炭素を用いた超臨界乾燥では、超臨界液体として用いる二酸化炭素が極性を持たず、極性を有するアルコールとの溶解性が低い。したがって、アルコールが付着している微細なパターンを超臨界乾燥するために、液化二酸化炭素で付着しているアルコールを置換しようとしても、部分的に置換できずにアルコールが残留する領域が発生する。アルコールが残留した領域では、超臨界乾燥が行われないので、図5に示したようなパターン倒れが発生する。

【0016】以上のことに対し、液化二酸化炭素で置換する対象が、無極性の脂肪族炭化水素であれば二酸化炭素に対する溶解性が高く、液化二酸化炭素と置換しきれずに脂肪族炭化水素が残留することが抑制され、パターン倒れが発生しなくなる。したがって、乾燥対象の基板を無極性の脂肪族炭化水素でリムスし、この後に酸化炭素を用いた超臨界乾燥を行えば、パターン倒れを大きく抑制できるようになる。なお、より低分子量の脂肪族炭化水素の方が液化二酸化炭素との相溶性が高いので、n-ヘキサンやシクロヘキサンなどが適している。以下、実施例を待つてより詳細に説明する。

【0017】

【実施例】（実施例1）はじめに、超臨界乾燥を行う超臨界乾燥装置に関して説明する。超臨界乾燥装置は、図1に示すように、処理対象の基板101が、超臨界乾燥が行われる反応室102内に固定されて処理される。反応室102には、ポンプユニット104を介して反応室102に接続される液化二酸化炭素のポンベ103とを備える。また、反応室102には、排出管105、および、ポンプユニット104と反応室102との間にバルブ106が設けられている。加えて、反応室102内の圧力を自動的に制御する圧力制御バルブ107が、排出管105に設けられている。また、反応室102は、温度制御装置108により内部の温度が制御されている。

【0018】つぎに、上記の超臨界乾燥装置を用いた、本実施例1の超臨界乾燥に関して説明する。まず、図2Aに示すように、裏面が（110）面であるシリコン基板101表面を熱酸化して膜厚30nm程度に酸化膜201を形成し、図2Bに示すように、酸化膜201上に薄いレジストバタン202を形成する。レジストバタン202は、公知のリソグラフィー技術を用い、30nm程度の幅のパターンを30nm間隔で形成した。つぎに、レジストバタン202をマスクとして酸化膜201をドライエッティングした後レジストバタン202を除去し、図2Cに示すように、シリコン基板101上に、シリコン酸化物からなるマスクパターン201aを形成する。

【0019】つぎに、図3Dに示すように、シリコン基板101を水酸化カリウム水溶液203に浸漬し、マスクパターン201aをマスクとしてシリコン基板101表面をエッティングする。シリコン基板101の表面は（110）面なので、水酸化カリウム水溶液203によるエッティングでは、シリコン基板101表面と垂直な方向にしかエッティングが進行しない。したがって、図3Dに示すように、シリコン基板101上に、断面が横長な長方形のパターン204が形成できる。

【0020】パターン204の高さが150nm程度となったところで、図3Eに示すように、基板101を水205に浸漬してエッティングを停止し、かつ、水洗した。つぎに、図1に示した反応室102内にエタノール

(5)

特開2001-165568

8

7

を満たし、上記の水洗した基板101を表面が乾燥しないうちに反応室102内に導入して密閉し、図3Fに示すように、シリコン基板101をエタノール206に浸漬し、パターン204表面に残っていた水分をエタノール206で置換する。

【0021】つぎに、上記の反応室102内にn-ヘキサンを導入し、かつエタノールを排出し、反応室102内をn-ヘキサンで満たすことにより、図3Gに示すように、シリコン基板101をn-ヘキサン207に浸漬し、パターン204周囲がn-ヘキサン207に浸っている状態とし、パターン204周囲に存在していたエタノールをn-ヘキサン207に置換する。つぎに、図1に示したポンペ103より液化二酸化炭素を反応室102内に導入してn-ヘキサンと置換し、図3Hに示すように、シリコン基板101が液化二酸化炭素208に浸漬している状態とする。このことにより、パターン204は液化二酸化炭素208に浸った状態となる。

【0022】この後、ポンプユニット104による液化二酸化炭素の送出圧力、圧力制御バルブ107による反応室101からの二酸化炭素の排出量、温度調節装置108による反応室101内の温度をそれぞれ調節し、反応室101内の圧力を7.5MPa、反応室101内の温度を35°Cとして、反応室101内の二酸化炭素を超臨界状態とした。反応室101内の二酸化炭素を超臨界状態とした後、反応室101内の超臨界二酸化炭素を1リットル/m²の速度で排出し、反応室101内を乾燥した。この結果、図3Iに示すように、パターン固れない状態で、シリコン基板101上に、幅約30nm高さ150nmの微細なシリコンのパターン204が形成できた。

【0023】ところで、アルコールに溶解してしまうレジストのパターン形成などの場合、上記のように、形成した微細なパターンを水洗した後、アルコールで水分を置換することができない。このような場合、界面活性剤(表面活性剤)を利用して、水に脂肪族炭化水素が乳化する、もしくは脂肪族炭化水素に水が乳化する状態とすればよい。界面活性剤を用いれば、レジストのパターンを形成して水洗した後、この水分を脂肪族炭化水素で置換することが可能となる。

【0024】界面活性剤は、基本的には親油基である炭化水素鎖と極性基などの親水基とから構成された両親媒性物質であり、油/水界面に顕著な吸着を起こす。したがって、レジストパターンの水洗には、界面活性剤が溶解した水を用いる、もしくは、界面活性剤が溶解した脂肪族炭化水素を用いることで、形成した微細なパターンを水洗した後、脂肪族炭化水素で水分を置換することができる。脂肪族炭化水素に界面活性剤を添加している場合、用いる界面活性剤が液化二酸化炭素に溶解しないと、界面活性剤が基板(パターン)上に残留してしまう。このような場合は、液化二酸化炭素を投入する前

に、界面活性剤が解けていない脂肪族炭化水素で基板を洗浄するようにすればよい。

【0025】利用できる界面活性剤の種類としては、例えば、有機溶剤に溶けやすく、分子構成中のOH基等が水和して水を乳化させる比イオン性界面活性剤がある。親水性を考慮すると、エーテル骨格のものが適している。例えば、ポリオキシエチレンを含むものであり、特に、ポリオキシエチレンノニフェノールエーテルなどの、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルは、脂肪族炭化水素に対する水の乳化性に優れている。

【0026】また、ソルビタンラウレートやソルビタンステアレートなどのソルビタン脂肪酸エステルを界面活性剤として用いることもできる。ソルビタン脂肪酸エステルは、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに比較して、脂肪族炭化水素に対する水の乳化性はあるものの、ソルビタン脂肪酸エステルを添加した脂肪族炭化水素のレジストなどの極性高分子に対する影響は少ない。ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系の界面活性剤では、水が乳化するときミセル構造となるために、極性高分子が溶解性を持つようになる。これに対し、ソルビタン系界面活性剤は、水とミセルを形成しにくいので、極性高分子が溶解性も持つようにならない。なお、利用できる界面活性剤は、上記のものに限らず、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどの、脂肪酸エステル型比イオン界面活性剤を用いることもできる。

【0027】(実施例2)以下、図1の超臨界乾燥装置を用いた、本実施例2の超臨界乾燥に関して説明する。まず、図4Aに示すように、シリコン基板101上に塗布形成したNEB-31(住友化学工業)からなる電子線レジスト薄膜401に、電子線を露光して所望のパターンの潜像を形成する。次いで、図4Bに示すように、シリコン基板101をテトラアンモニウムハイドロオキサイドの2.38%水溶液からなる現像液402に浸漬して現像し、シリコン基板101上にレジストパターン401aを形成する。レジストパターン401aは、幅30nmで高さ150nmに形成し、また隣のパターンとの間隔を30nmに形成した。

【0028】つぎに、図4Cに示すように、シリコン基板101を水403に浸漬して現像を停止させ、かつ洗浄した後、ソルビタンモノラウレートが3% (重量比) 添加されたn-ヘキサンで満たされた反応室102(図1)内に基板101を固定する。基板101の反応室102内への移動は、基板101表面の水が乾燥しない状態で行い、図4Dに示すように、基板101をソルビタンモノラウレートが添加されたn-ヘキサン404に浸漬する。この結果、レジストパターン401a表面の水分は、ソルビタンモノラウレートの存在によりn-ヘキサン404に乳化し、レジストパターン401a近傍、すなわち基板101表面より水分が取り除かれる。

【0029】次いで、上記の反応室102を密閉し、図

(5)

特開2001-165568

9

1に示したポンベ103より液化二酸化炭素を反応室102内に導入してn-ヘキサンと置換し、図4Eに示すように、基板101が液化二酸化炭素405に浸漬している状態とする。このことにより、レジストパターン401aは液化二酸化炭素405に覆った状態となり、基板101表面のn-ヘキサン404が液化二酸化炭素405に置換される。この後、ポンプユニット104による液化二酸化炭素の送出圧力、圧力制御バルブ107による反応室101からの二酸化炭素の排出量、温度調節装置108による反応室101内の温度をそれぞれ調節し、反応室101内の圧力を7.5MPa、反応室101内の温度を35°Cとして、反応室101内の二酸化炭素を超臨界状態とした。

【0030】そして、反応室101内の二酸化炭素を超臨界状態とした後、反応室101内の超臨界二酸化炭素を0.5リットル/m inの速度で排出し、反応室101内を乾燥した。この結果、図4Fに示すように、微細なレジストパターン401aが形成された基板101が、パターン倒れのない状態で乾燥された。また、ここでは、超臨界二酸化炭素の排出速度を0.5リットル/m inとして、反応室内の圧力変化を経やかなものとし、急激な圧力変化によるパターン倒れを抑制した。また、液化二酸化炭素を導入した時点で、ソルビタンモノラウレートが添加されたn-ヘキサンに置換されて、水分がほぼない状態となっている。したがって、超臨界二酸化炭素による超臨界乾燥時のレジストパターン内に水分が残っていることによるパターンの膨張を抑制できる。

【0031】なお、上記の実施例1では、シリコンのパターンを乾燥する場合を例にと利説明したが、これに限定されるものではなく、化合物半導体などのパターンについても同様に適用できる。また、上記実施例2で用いたレジストパターンに限るものではなく、他の高分子材料からなるパターンであっても適用できる。さらには、超臨界流体も二酸化炭素に限定されるものではなく、エタンやプロパンなどの無極性な物質の超臨界流体を用いるようにしてもよい。

【0032】(実施例3)走査型電子顕微鏡で生体試料を観察する場合、生体試料が乾燥している必要がある。この生体試料の乾燥も、超臨界乾燥により行うことができる。生体試料の超臨界乾燥は、まず、水中の生体試料を取り出し、ポリオキシテレンノニルフェニルエーテルの5%n-ヘキサン溶液に入れて水をヘキサン溶液で置換する。次いで、生体試料を純ヘキサン溶液でリーンした後、図1に示した超臨界乾燥装置の反応室101の中に配置固定し、この反応室101内に液化二酸化炭素を導入した。反応室101内で、液化二酸化炭素によりヘキサンを置換排出した後、反応室101内の圧力を7.5MPa、温度を35°Cにし、反応室101内の二酸化炭素を超臨界状態にした。この後、温度を35°Cに

10

保ったまま超臨界二酸化炭素を1リットル/m inの速度で反応室101内より排出した。このことにより、アルコール置換に比べて変形の少ない良好な状態で、乾燥した生体試料を得ることができる。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、まず、基板上に形成された所定のパターンを有するパターン層を水に晒し、次いで、パターン層に水が付着した状態でパターン層をアルコールの液体に晒し、パターン層に付着している水をアルコールの液体に溶解させてパターン層にアルコールの液体が付着している状態とし、次いで、パターン層にアルコールの液体が付着している状態でパターン層を脂肪族炭化水素の液体に晒し、パターン層に付着しているアルコールの液体を脂肪族炭化水素の液体に溶解させてパターン層に脂肪族炭化水素の液体が付着している状態とし、次いで、パターン層に脂肪族炭化水素の液体が付着している状態でパターン層を例えば二酸化炭素などの大気界圏気では気体である無極性物質の液体に晒し、パターン層に付着している脂肪族炭化水素の液体を無極性物質の液体に溶解させてパターン層に無極性物質の液体が付着している状態とし、次いで、パターン層に付着している無極性物質を超臨界状態とし、この後、パターン層に付着している超臨界状態の無極性物質を気化させるようにした。

【0034】この発明によれば、基板上に形成されたパターン層に付着するアルコールは、脂肪族炭化水素に置換され、無極性物質の液体がパターン層に付着する段階では、パターン層には脂肪族炭化水素が付着している。アルコールと無極性物質との相溶性に比較して、アルコールと脂肪族炭化水素との相溶性および脂肪族炭化水素と無極性物質との相溶性は高い。このため、上記の各々の置換は容易に行われ、無極性物質の液体を超臨界状態とする段階では、パターン層にアルコールが残っていることがほぼ抑制されるので、この発明によれば、超臨界乾燥におけるパターン倒れをより減少させることができるようになる。

【0035】また、本発明では、まず、基板上に形成された所定のパターンを有するパターン層を水に晒し、次いで、パターン層に水が付着した状態でパターン層を脂肪族炭化水素の液体に晒し、パターン層に付着している水と脂肪族炭化水素の液体とを乳化させてパターン層に脂肪族炭化水素の液体が付着している状態とし、次いで、パターン層に脂肪族炭化水素の液体が付着している状態でパターン層を例えば二酸化炭素などの大気界圏気では気体である無極性物質の液体に晒し、パターン層に付着している脂肪族炭化水素の液体を無極性物質の液体に溶解させてパターン層に無極性物質の液体が付着している状態とし、次いで、パターン層に付着している無極性物質を超臨界状態とし、この後、パターン層に付着している超臨界状態の無極性物質を気化させるようにし

【0036】30この発明によれば、基板上に形成されたパターン層に付着するアルコールは、脂肪族炭化水素に置換され、無極性物質の液体がパターン層に付着する段階では、パターン層には脂肪族炭化水素が付着している。アルコールと無極性物質との相溶性に比較して、アルコールと脂肪族炭化水素との相溶性および脂肪族炭化水素と無極性物質との相溶性は高い。このため、上記の各々の置換は容易に行われ、無極性物質の液体を超臨界状態とする段階では、パターン層にアルコールが残っていることがほぼ抑制されるので、この発明によれば、超臨界乾燥におけるパターン倒れをより減少させることができるようになる。

【0037】また、本発明では、まず、基板上に形成された所定のパターンを有するパターン層を水に晒し、次いで、パターン層に水が付着した状態でパターン層を脂肪族炭化水素の液体に晒し、パターン層に付着している水と脂肪族炭化水素の液体とを乳化させてパターン層に脂肪族炭化水素の液体が付着している状態とし、次いで、パターン層に脂肪族炭化水素の液体が付着している状態でパターン層を例えば二酸化炭素などの大気界圏気では気体である無極性物質の液体に晒し、パターン層に付着している脂肪族炭化水素の液体を無極性物質の液体に溶解させてパターン層に無極性物質の液体が付着している状態とし、次いで、パターン層に付着している無極性物質を超臨界状態とし、この後、パターン層に付着している超臨界状態の無極性物質を気化させるようにし

(7)

特開2001-165568

11

12

た。

【0036】この発明によれば、基板上に形成されたパターン層に付着する水は、脂肪族炭化水素に置換され、無極性物質の液体がパターン層に付着する段階では、パターン層には脂肪族炭化水素が付着している。このように、アルコールを用いることなく、無極性物質の液体を超臨界状態とする段階では、パターン層に水が残っていることがほぼ抑制されるので、この発明によれば、超臨界乾燥におけるパターン倒れをより減少させることができるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例で用いる超臨界乾燥装置の構成を示す構成図である。

【図2】この発明の実施例1における超臨界乾燥方法を説明する工程図である。

【図3】図2に続く、この発明の実施例1における超*

* 超臨界乾燥方法を説明する工程図である。

【図4】この発明の実施例2における超臨界乾燥方法を説明する工程図である。

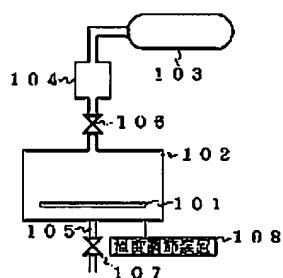
【図5】微細パターンのパターン倒れの状態を示す断面図である。

【図6】微細パターンの間にリソス液がある状態を示す断面図である。

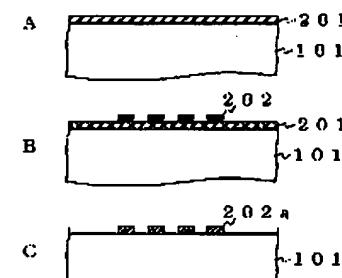
【符号の説明】

101…基板、102…反応室、103…ポンベ、104…ポンプユニット、105…排出管、106…バルブ、107…圧力制御バルブ、108…温度制御装置、201…酸化膜、202…レジストバタン、203…水酸化カリウム水溶液、204…パターン、205…水、206…エタノール、207…n-ヘキサン、208…液化二酸化炭素。

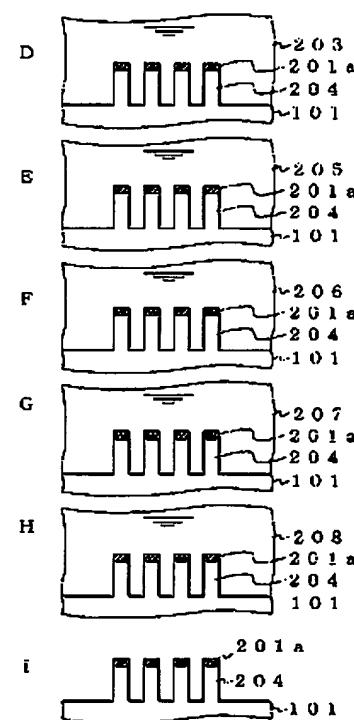
【図1】



【図2】



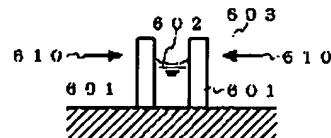
【図3】



【図5】



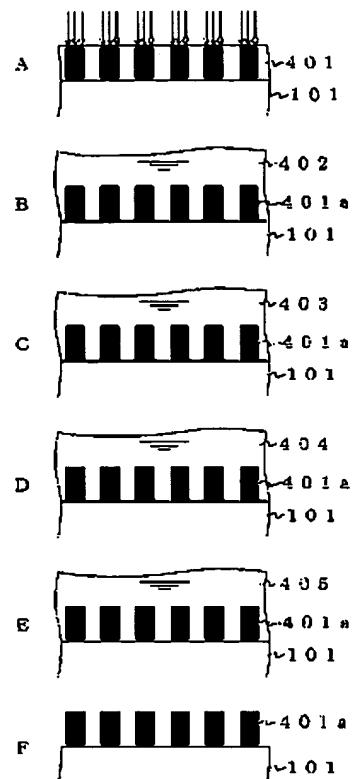
【図6】



(8)

特開2001-165568

【図4】



特開2001-165568

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第5部門第3区分

【発行日】平成14年3月8日(2002.3.8)

【公開番号】特開2001-165568 (P2001-165568A)

【公開日】平成13年6月22日(2001.6.22)

【年造号】公開特許公報13-1656

【出願番号】特願平11-346205

【国際特許分類第7版】

F26B 7/00

H01L 21/304 651

【F1】

F26B 7/00

H01L 21/304 651

【手続補正書】

【提出日】平成13年10月18日(2001.10.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】この後、ポンプユニット104による液化二酸化炭素の送出圧力、圧力制御バルブ107による反応室102からの二酸化炭素の排出量、温度調節装置108による反応室102内の温度をそれぞれ調節し、反応室102内の圧力を7.5MPa、反応室102内の温度を35°Cとして、反応室102内の二酸化炭素を超臨界状態とした。反応室102内の二酸化炭素を超臨界状態とした後、反応室102内の超臨界二酸化炭素を1リットル/m²の速度で排出し、反応室102内を乾燥した。この結果、図3に示すように、パターン割りのない状態で、シリコン基板101上に、幅約30nm高さ150nmの微細なシリコンのパターン204が形成できた。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】利用できる界面活性剤の種類としては、例えば、有機溶剤に溶けやすく、分子構成中のOH基等が水和して水を乳化させる非イオン性界面活性剤がある。親水性を考慮すると、エーテル骨格のものが適している。例えば、ポリオキシエチレンを含むものであり、特に、ポリオキシエチレンノニフェノールエーテルなどの、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルは、脂肪族炭化水素に対する水の乳化性に優れている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】また、ソルビタンラウレートやソルビタンステアレートなどのソルビタン脂肪酸エステルを界面活性剤として用いることもできる。ソルビタン脂肪酸エステルは、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに比較して、脂肪族炭化水素に対する水の乳化性は劣るもの。ソルビタン脂肪酸エステルを添加した脂肪族炭化水素のレジストなどの極性高分子に対する影響は少ない。ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系の界面活性剤では、水が乳化するときミセル構造となるために、極性高分子が溶解性を持つようになる。これに対し、ソルビタン系界面活性剤は、水とミセルを形成しにくいので、極性高分子が溶解性も持つようにならない。なお、利用できる界面活性剤は、上記のものに限らず、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどの、脂肪酸エステル型非イオン界面活性剤を用いることもできる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】次いで、上記の反応室102を密閉し、図1に示したポンペ103より液化二酸化炭素を反応室102内に導入してn-ヘキサンと置換し、図4Eに示すように、基板101が液化二酸化炭素405に浸漬している状態とする。このことにより、レジストパターン401aは液化二酸化炭素405に浸った状態となり、基板101表面のn-ヘキサン404が液化二酸化炭素405に置換される。この後、ポンプユニット104による液化二酸化炭素の送出圧力、圧力制御バルブ107による反応室102からの二酸化炭素の排出量、温度調節